

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-337772

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

B29C 49/64
B29C 49/00
B29C 49/08
B65D 1/09
C08G 63/06
// B29K 67:00
B29L 22:00

(21)Application number : 09-117531

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1997

(72)Inventor : KAWAKAMI MICHITOMO
SATO NOBUO
HOSHINO MITSURU
KAYAMA TOSHITAKA
SHIINKI YOSHIYA

(30)Priority

Priority number : 08139633
09105163

Priority date : 09.05.1996
08.04.1997

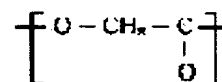
Priority country : JP
JP

(54) STRETCHING BLOWN CONTAINER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high barrier properties by forming polymer from thermoplastic resin material containing polyglycolic acid having a repeating unit represented by a specific chemical formula, and specific ranges of melt viscosity, melting point, melt enthalpy and density of non-orientated crystallized material.

SOLUTION: Polyglycolic acid is of polymer containing repeating unit represented by a specific chemical formula, and a ratio of the repeating unit in the polymer is preferably 80 wt.% or more. And, melt viscosity η measured at temperature ($T_m + 20^\circ\text{C}$) and shearing velocity of 100/sec is 500 to 100,000 Pa.s, and a melting point T_m is 180°C or higher. Further, melt enthalpy ΔH_m is 20 J/g or more, and density of non-orientated crystallized material is 1.50 g/cm³ or more. Thus, it is soil decomposable, has high oxygen and carbon dioxide gas barrier properties and improves mechanical strength, heat resistance and moistureproof line.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337772

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 2 9 C 49/64

B 2 9 C 49/64

49/00

49/00

49/08

49/08

B 6 5 D 1/09

C 0 8 G 63/06

C 0 8 G 63/06

B 6 5 D 1/00

C

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-117531

(22) 出願日 平成9年(1997)4月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-139633

(32) 優先日 平8(1996)5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-105163

(32) 優先日 平9(1997)4月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 川上 進盟

福島県いわき市植田町根小屋25-13

(72) 発明者 佐藤 宜夫

福島県いわき市岩間町上山80

(72) 発明者 星野 満

福島県いわき市錦町中央3-5-9

(72) 発明者 香山 俊孝

福島県いわき市中岡町4-2-12

(72) 発明者 椎木 善彌

千葉県習志野市鷺沼台1-8-37

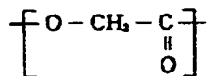
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 延伸ブロー容器及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭酸ガス及び酸素に対してハイバリヤー性であり、機械的特性、耐熱性、耐水蒸気透過性に優れ、かつ、土中崩壊性を示すプラスチック容器を提供する。

【解決手段】 下記式

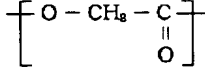


で表される繰り返し単位を含有するポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成される延伸ブロー容器で、該熱可塑性樹脂材料でプリフォームを作製し、該プリフォームをポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g + 70^\circ\text{C}$ 以下で、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同次または逐次に空気を吹き込み、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形する製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位を含有し、(b) 溶融粘度 η^*

〔温度(融点 $T_m+20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定〕が $500\sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、(c) 融点 T_m が 180°C 以上、(d) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20J/g 以上、及び(e) 無配向結晶化物の密度が 1.50g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成され、胴部側壁の引張強度(円周方向)が 100MPa 以上で、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度 23°C 、相対湿度 80% で測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $300\text{cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることを特徴とする延伸ブロー容器。

【請求項2】 土中崩壊性である請求項1記載の延伸ブロー容器。

【請求項3】 胴部側壁の酸素透過度(温度 23°C 、相対湿度 80% ；厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $150\text{cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である請求項1または2記載の延伸ブロー容器。

【請求項4】 胴部側壁の透湿度(温度 40°C 、相対湿度 90% ；厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $100\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項5】 胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が 3.0GPa 以上である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項6】 胴部側壁の熱収縮率(130°C 、 10 分間)が 30% 以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

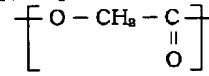
【請求項7】 熱可塑性樹脂材料が、ポリグリコール酸単独、あるいはポリグリコール酸と、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、及び可塑剤からなる群より選ばれる少なくとも一種との組成物である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項8】 ポリグリコール酸が、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコリドの単独重合体、もしくはグリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコリド 70 重量%以上 100 重量%未満と、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、及び $1,3$ -ジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種のコモノマー 0 重量%超過 30 重量%以下との共重合体である請求項1ないし7のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項9】 内容積が 25ml 以上である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項10】 (a) 下記式(1)

【化2】



(1)

で表される繰り返し単位を含有し、(b) 溶融粘度 η^*

〔温度(融点 $T_m+20^\circ\text{C}$)、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定〕が $500\sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、(c) 融点 T_m が 180°C 以上、(d) 溶融エンタルピー ΔH_m が 20J/g 以上、及び(e) 無配向結晶化物の密度が 1.50g/cm^3 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で成形してプリフォームを作製し、該プリフォームを(ポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g+70^\circ\text{C}$)以下の樹脂温度で、縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形し、さらに、必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度 $T_c\sim (T_m+10^\circ\text{C})$ の温度で、 1 秒間 ~ 30 分間熱固定することを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項11】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却して T_g 未満の樹脂温度を有するコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g\sim (T_g+70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項12】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却して($T_g+70^\circ\text{C}$)以下の樹脂温度を有するホットバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームをブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項13】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g\sim (T_g+70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項14】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可

塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却し、一定長に切断してコールドパリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形する請求項 10 記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項 15】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットパリソンからなるプリフォームとした後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形する請求項 10 記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項 16】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットパリソンからなるプリフォームとした後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形する請求項 10 記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された延伸ブロー容器に関し、さらに詳しくは、土中崩壊性、ハイバリアー性（炭酸ガスバリアー性、酸素バリアー性）、高弾性率・高強度、耐熱性、耐湿性の延伸ブロー容器（延伸配向中空容器）、及びその製造方法に関する。本発明の延伸ブロー容器は、前記諸特性を活かして、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、調味料、食用油、果汁、酒類、洗剤、化粧品などの容器として使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、プラスチック廃棄物の増大が大きな社会問題になっている。従来、高分子材料の多くは、高性能と長期安定性を目的に開発され、生産されてきたので、自然環境の中では容易に分解されない。したがって、不要となった大量のプラスチック廃棄物をどのように処分し、管理するかが世界的規模で社会問題となっている。これらのプラスチック廃棄物の中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポ

リエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の各種合成樹脂から形成された中空容器は、高いために、特に問題となっている。

【0003】 このような状況の下で、自然の中の微生物によって分解される生分解性高分子が、環境に負荷を与えない高分子材料として注目を集めている。生分解性は、例えば、土壌中での崩壊性（土中崩壊性）試験によって評価することができる。しかしながら、PET ボトルなどのプラスチック中空容器には、例えば、バリアー性、強靱性、耐熱性、熔融加工性、経済性が要求されるが、これらの要求を十分に満足し、かつ、生分解性を示すプラスチック中空容器は、いまだ得られていない。

【0004】 より具体的に、従来の生分解性プラスチックを用いた中空容器には、以下のような問題点がある。例えば、でん粉をベースにした中空容器は、耐水性、バリアー性、機械的特性、耐熱性、耐カビ性の点で不満足であり、しかも熔融加工が難しく、加工コストが高むという問題がある。セルロースをベースにした中空容器

は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的特性の点で不満足であり、しかも熔融加工が難しく、加工コストが高むという問題がある。微生物産生ポリエステルをベースにした中空容器は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度の点で不満足であり、しかもコストが非常に高いという問題がある。ポリこはく酸エステルなどの合成物型ポリエステルをベースとした中空容器（特開平 7-172425 号公報）は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度、耐熱性の点で不満足であり、しかも原料のこはく酸やブタンジオールが相当高価であるという問題がある。

【0005】 半合成物型ポリエステルであるポリ乳酸をベースとした中空容器は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度の点で不満足であり、しかも原料として使用する光学活性体の L-乳酸には高純度が要求されるため、発酵というバイオプロセスにより製造しなければならない、低コスト化には限界がある。さらに、ポリ乳酸は、ガラス転移温度 T_g が高いため、通常のコンポスト化条件ではコンポスト化が難しいという問題点もある。

【0006】 最近、乳酸系ポリマーを用いた生分解性容器が提案されており（特開平 6-23828 号公報）、その具体例として、乳酸-ポリグリコール酸（重量比 = 50 : 50）共重合体をベースにした中空容器が開示されている（実施例-6）。しかし、このように乳酸成分を多量に含有する共重合体は、一般に、結晶性を喪失して、ガラス転移温度 T_g が約 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の無定形物となるため、脆くて機械的強度が低く、しかも酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、耐熱性も極めて低いという問題がある。

【0007】 ポリ乳酸または乳酸とグリコール酸との共

重合体を吹き込み成形法により成形してなる生分解性たれ瓶が提案されている（特開平6-278785号公報）。たれ瓶とは、通常、内容積約5ml以下の小サイズの中空容器であって、醤油、ソース、かば焼きやソバ用のたれ、液状香辛料などの食用調味料の小口包装容器として使用されるものである。該公報では、乳酸とグリコール酸との共重合体として、ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル社製の合成吸収性組織代用人工繊維布（商品名、VICRYL MESH）を、押出機中で約200℃で熔融してストランドとなし、切断して乳酸-グリコール酸共重合体のペレットとしたものを用いている（実施例1）。ここで用いられている乳酸-グリコール酸共重合体は、熔融粘度が約300Pa・s（剪断速度100/秒）と低く、たれ瓶のような小型の容器を形成することはできるものの、通常押出ブロー成形を適用しようとしても、ドローダウンが激し過ぎて成形が困難である。また、該公報には、樹脂温度約175℃で吹き込み成形したことが記載されているが、このような高温の樹脂温度でパリソンをブロー成形しても、分子配向が殆どない実質的に無配向の押出ブロー容器しか得られない。無配向の押出ブロー容器は、バリア性及び耐熱性が劣悪であり、また、中サイズ（約25ml）以上の中空容器にすると、機械的特性が不足する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭酸ガス及び酸素に対してハイバリアー性であり、機械的特性、耐熱性、耐水蒸気透過性に優れ、かつ、土中崩壊性を示すプラスチック中空容器を安価に提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、特定の物性を有するポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された延伸ブロー容器が、土壌分解性であると共に、ハイバリアー性で、強靱性、耐熱性、耐水蒸気透過性に優れ、従来よりプラスチック廃棄物の中で問題となっているプラスチック中空容器に充分代替し得る物性を有するものであり、しかも比較的安価に製造できることを見いだした。

【0009】ポリグリコール酸は、例えば、グリコリド（すなわち、グリコール酸の環状2量体エステル）を、触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に加熱して、塊状開環重合または溶液開環重合することにより得ることができる。優れた物性のポリグリコール酸を得るには、モノマーとして高純度のグリコリドを使用することが好ましい。高純度のグリコリドは、グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒と混合して、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱し、該オリゴマーが溶液相を形成している状態で解重合させて、生成したグリコリドを高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、溜出物からグリコリドを回収する方法によ

り、生産性よく得ることができる。

【0010】ポリグリコール酸から延伸ブロー容器を製造する方法としては、例えば、ポリグリコール酸単独あるいはポリグリコール酸を含有する組成物をペレット化し、該ペレットを射出成形機または押出成形機に供給してプリフォームを作成し、次いで、該プリフォームを延伸ブロー成形する方法が挙げられる。プリフォームの成形には、ポリグリコール酸の融点 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度に調整して射出または押出成形することが重要である。ブロー成形では、プリフォームを（ポリグリコール酸の $T_g + 70^\circ\text{C}$ ）以下の樹脂温度で、延伸ロッド等を用いて縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10で中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定を行う。ポリグリコール酸は、 CO 、 H_2O 、及び CH_2O 、あるいはエチレングリコールという極めて安価な原料を用いて、工業的に量産することができる。本発明の延伸ブロー容器は、土中崩壊性を有するため、環境に対する負荷が小さい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、（a）下記式（1）

【0012】

【化3】



で表される繰返し単位を含有し、（b）熔融粘度 η^* 〔温度（融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ）、剪断速度100/秒で測定〕が500～100,000Pa・s、（c）融点 T_m が180℃以上、（d）熔融エンタルピー ΔH_m が20J/g以上、及び（e）無配向結晶化物の密度が1.50g/cm³以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成され、胴部側壁の引張強度（円周方向）が100MPa以上で、胴部側壁の炭酸ガス透過度（温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算）が300cc/m²・day・atm以下であることを特徴とする延伸ブロー容器が提供される。また、本発明によれば、（a）下記式（1）

【0013】

【化4】



で表される繰返し単位を含有し、（b）熔融粘度 η^* 〔温度（融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ）、剪断速度100/秒で測定〕が500～100,000Pa・s、（c）融点 T_m が180℃以上、（d）熔融エンタルピー ΔH_m が20J/g以上、及び（e）無配向結晶化物の密度が1.

50 g/cm³以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料をT_m〜255℃の樹脂温度で成形してプリフォームを作製し、該プリフォームを(ポリグリコール酸のガラス転移温度T_g+70℃)以下の樹脂温度で、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比1.5〜10の中空容器にブロー成形し、さらに、必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度T_{ci}〜(T_m+10℃)の温度で、1秒間〜30分間熱固定することを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法が提供される。

【0014】本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が300cc/m²・day・atm以下であって、酸素透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が150cc/m²・day・atm以下、及び/または透過度(温度40℃、相対湿度90%で測定し、厚み50μmに換算)が100g/m²・day以下であるものは、従来のポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系多層、エチレンービニルアルコール共重合体系多層などの中空容器に代替し得るものであり、例えば、炭酸飲料水、酒類、清涼飲料水、調味料、食用油類の容器として好適である。本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の熱収縮率(130℃、10分間の条件下)が30%以下であるものは、従来の耐熱性が要求される中空容器の代替物となり得るものである。

【0015】本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が3.0GPa以上であるものは、目付の小さな中空容器とすることができ、低コスト化を図ることができる。また、従来の乳酸系ポリマーからなる中空容器は、原料として、発酵というバイオプロセスで得られた高純度の光学活性体であるL-乳酸を用いているため、量産化したとしてもコスト低減に限界がある。これに対して、ポリグリコール酸は、モノマーのグリコリドが、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」(特願平8-48000号)により、バイオプロセスを経ることなく高純度のものが量産化できるため、低価格化が可能である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

ポリマー構造

本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0017】

【化5】

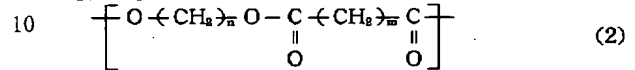


で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。ポリマー中、式(1)で表される繰り返し単位の割合は、通常、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、よ

り好ましくは90重量%以上である。式(1)で表される繰り返し単位の割合が70重量%未満であると、ポリグリコール酸本来の結晶性が損なわれ、延伸ブロー容器の酸素及び炭酸ガスバリアー性、引張強度、引張弾性率、耐熱収縮性などが著しく低下するおそれがある。式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、例えば、下記式(2)

【0018】

【化6】



(式中、n=1〜10、m=0〜10)で表される繰り返し単位、下記式(3)

【0019】

【化7】



(式中、j=1〜10)で表される繰り返し単位、下記式(4)

【0020】

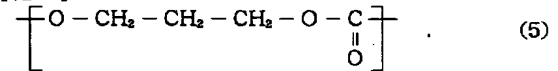
【化8】



(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜10のアルキル基である。k=2〜10)で表される繰り返し単位、下記式(5)

【0021】

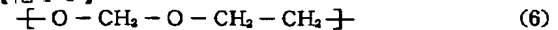
【化9】



で表される繰り返し単位、及び下記式(6)

【0022】

【化10】



で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0023】これらの繰り返し単位(2)〜(6)を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸ホモポリマーの融点T_mを下げることができる。ポリグリコール酸のT_mが下がれば、ポリマーの加工温度が下がり、熔融加工時の熱分解を低減することができる。また、共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御し、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。一方、これらの繰り返し単位(2)〜(6)が30重量%を超過すれば、ポリグリコール酸が本来有する結晶性が損なわれるおそれがある。

【0024】ポリマー物性

〈分子量-熔融粘度〉本発明の延伸ブロー容器の原料として使用するポリグリコール酸は、高分子量ポリマーである。熔融粘度を分子量の指標とすることができる。本発明で使用するポリグリコール酸は、温度 ($T_m + 20^\circ\text{C}$) (すなわち、通常の熔融加工温度に相当する温度) 及び剪断速度 $100/\text{秒}$ において測定した熔融粘度 η^* が、 $500 \sim 100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、好ましくは $1,000 \sim 50,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $1,500 \sim 20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。ポリグリコール酸の熔融粘度 η^* が $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満では、延伸ブロー容器に熔融成形する際に、熔融体がドローダウンしたり、延伸配向が難しかったり、結晶化度が低下したり、あるいは得られた延伸ブロー容器の機械的特性が不十分となり、破壊しやすくなったりするおそれがある。一方、ポリグリコール酸の熔融粘度 η^* が $100,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 超過では、熔融加工に高い温度が必要となり、その温度で加工するとポリグリコール酸が熱劣化を起こしたりするおそれがある。

【0025】〈熱的物性〉本発明で使用するポリグリコール酸の融点 T_m は、 180°C 以上であり、好ましくは 200°C 以上、より好ましくは 210°C 以上である。 T_m が高いポリグリコール酸を用いることにより、バリアー性、機械的特性、耐熱性に優れた延伸ブロー容器を得ることができる。本発明で使用するポリグリコール酸の熔融エンタルピー ΔH_m は、 20 J/g 以上であり、好ましくは 30 J/g 以上、より好ましくは 40 J/g 以上である。 T_m が 180°C 未満、及び/または ΔH_m が 20 J/g 未満のポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下し、その結果、 T_m 及び/または ΔH_m が低くなっていると推定される。したがって、このようなポリグリコール酸を用いて形成した延伸ブロー容器は、バリアー性が低くなり、あるいは引張強度や引張弾性率も不十分となり、さらには、耐熱性も不十分なものとなるおそれがある。本発明で使用するポリグリコール酸の熔融結晶化エンタルピー ΔH_{mc} は、好ましくは 10 J/g 以上であり、より好ましくは 20 J/g 以上、最も好ましくは 30 J/g 以上である。

【0026】〈密度〉本発明で使用するポリグリコール酸は、無配向結晶化物の密度が 1.50 g/cm^3 以上であり、好ましくは 1.51 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.52 g/cm^3 以上である。この密度が 1.50 g/cm^3 未満のポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下し、その結果、密度が低下していると推定される。したがって、このような低密度のポリグリコール酸を用いて得られた延伸ブロー容器は、結晶化度が低く、バリアー性、引張強度、引張弾性率、耐熱性が不十分となるおそれがある。

【0027】延伸ブロー容器の一般的特性

〈土中崩壊性〉本発明の延伸ブロー容器は、環境負荷の

少ない土中崩壊性の成形物である。すなわち、本発明のポリグリコール酸からなる延伸ブロー容器は、土壌中に、深さ 10 cm に埋設した場合、通常、 24 カ月以内、好ましくは 12 カ月以内に崩壊して、原形を失ってしまう。例えば、従来のポリ乳酸の中空容器の場合は、ガラス転移温度 T_g が高過ぎるため、通常の条件でコンポスト化が難しいという問題がある。これに対して、本発明の延伸ブロー容器は、 T_g がそれほど高くないポリグリコール酸から形成されているために、通常の条件によるコンポスト化が可能である。

【0028】〈透明性〉本発明の延伸ブロー容器で、無機フィラーが無添加のもの、あるいは無機フィラーの添加量の少ないものは、殆ど無色で、透明性が高く、ヘーズ値も極めて低い。

【0029】〈引張強度〉本発明の延伸ブロー容器は、延伸ブロー成形時に、胴部側壁のポリマーの分子鎖が十分に延伸配向されたものであることを要する。分子鎖の延伸配向が不十分な場合は、延伸ブロー成形時に結晶化度が低くなり、有害な粗大球晶が生成し、バリアー性、機械的特性、耐熱性の発現が不十分となる。延伸ブロー容器の延伸配向度の指標の一つとして、胴部側壁の引張強度値を用いることができる。本発明によれば、通常、約 25 ml 以上、好ましくは約 50 ml 以上の内容積を有する延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の円周方向 (横方向) の引張強度が 100 MPa 以上で、好ましくは 150 MPa 以上、より好ましくは 200 MPa 以上であり、高い配向度を有している。引張強度が 100 MPa 未満であると、分子鎖の配向が不十分となり、バリアー性、強靱性、耐熱性が不十分となる。

【0030】胴部側壁の引張強度 (円周方向) が 100 MPa 以上の延伸ブロー容器を得るには、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成したプリフォームを、($T_g + 70^\circ\text{C}$) 以下の樹脂温度で空気を吹き込んで、ブロー比 (プリフォームの直径に対する容器の直径の比) が 1.5 以上となるように延伸配向させることが好ましい。樹脂温度が ($T_g + 70^\circ\text{C}$) を越える温度では、ポリマーの分子鎖の運動が活発すぎて、延伸ブローしても直ちに延伸配向状態が緩和し、配向が消滅ないしは大幅に減少してしまうおそれがある。ブロー比は、通常、 $1.5 \sim 10$ 、好ましくは $1.8 \sim 9$ 、より好ましくは $2.0 \sim 8$ である。ブロー比が 1.5 未満では、分子鎖の配向が不十分となり、結晶化度が不足し、有害な粗大球晶の生成を招来して、十分な引張強度を発現できなくなり、バリアー性、耐熱性、透明性も不十分となるおそれがある。

【0031】〈バリアー性〉本発明によれば、高度の酸素素及び炭酸ガスバリアー性を有する延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の酸素透過度 (温度 23°C 、相対湿度 80% で測定し、

10

20

30

40

50

厚み50 μ mに換算)が、通常150cc/m²・day・atm以下、好ましくは50cc/m²・day・atm以下、より好ましくは20cc/m²・day・atm以下である。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50 μ mに換算)が300cc/m²・day・atm以下、好ましくは100cc/m²・day・atm以下、より好ましくは30cc/m²・day・atm以下である。このように、本発明によれば、酸素及び炭酸ガスに対して、ハイバリアー性の延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の透湿度(温度40℃、相対湿度90%で測定し、厚み50 μ mに換算)が、通常100g/m²・day以下、好ましくは50g/m²・day以下、より好ましくは30g/m²・day以下の耐湿性を有している。

【0032】このように高いバリアー性の中空容器は、従来の土中崩壊性中空容器には類を見ないばかりでなく、廃棄物で問題となっている従来のハイバリアー性プラスチック中空容器(例えば、ポリエステル中空容器、ポリアミド多層押出中空容器、塩化ビニリデン中空容器、エチレン-ビニルアルコール共重合体多層押出中空容器など)と比較しても、極めて高いバリアー性の中空容器に属する。本発明の延伸ブロー容器は、相対湿度(RH)が80~90%という高湿度条件下でも高度のバリアー性を保持している。このようなバリアー特性は、予期し得ないものである。本発明の延伸ブロー容器は、そのまま、あるいは防湿コート、防湿ラミネートなどを施して、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、調味料、食用油、酒類、果汁の容器として、PETボトルなどの汎用のバリアー性中空容器に代替することができる。

【0033】〈引張弾性率〉本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が3.0GPa以上、好ましくは3.5GPa以上、より好ましくは4.0GPa以上の高弾性を有している。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁が高弾性であるため、その肉厚を従来の中空容器の半分程度に低減しても、腰が強く、内容物を充填した場合にも変形し難い。したがって、この高弾性による肉厚低減による経済的効果は、極めて大きい。

【0034】〈熱収縮率〉本発明によれば、耐熱性に優れた延伸ブロー容器を得ることが可能である。本発明の延伸ブロー容器の胴部側壁の熱収縮率(130℃、10分間)は、通常、30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下と低いものである。このように低熱収縮率の中空容器は、例えば、高温殺菌を要する調味料等の食品類の容器として好適である。なお、熱収縮率が30%を超える中空容器は、130℃以上での高温での使用は、変形が大きくなりすぎて、問題を生ずる

場合がある。

【0035】延伸ブロー容器の製造方法

〈原料ポリマー〉本発明の延伸ブロー容器の原料として使用するポリグリコール酸は、下記の方法によって製造することができる。

①ポリグリコール酸は、グリコリド(すなわち、1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン)を、少量の触媒(例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒)の存在下に、約120℃~約250℃の温度に加熱して、開環重合する方法によって得ることができる。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。また、②ポリグリコール酸は、グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に、加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法によって得ることができる。

【0036】ポリグリコール酸共重合体を得るには、上記①または②の方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン(すなわち、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類(例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート、及び1, 3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、琥珀酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせる共重合すればよい。また、ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と、前記式(2)~(5)から選ばれる繰返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって得られたものであってもよい。前記製造方法のうち、①の方が、高分子量のポリグリコール酸が得られるので、好ましい。

【0037】前記①の方法において、モノマーとして使用するグリコリド(グリコール酸の2量体環状エステル)としては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものよりも、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」(特願平8-48000号)によって得られるものの方が、高純度であり、しかも高収率で大量に得ることができるので好ましい。モノマーとして高純度のグリコリドを用いることにより、高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。溶液相解重合法では、(1)グリコール酸オリゴマーと230~450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高

沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、
 (2) 該オリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、
 (3) 同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4) 生成した2量体環状エステル(すなわち、グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5) 溜出物からグリコリドを回収する。

【0038】高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができる。該オリゴマーに対して、通常、0.3~50倍量(重量比)の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230~320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1~90.0kPa(1~900mbar)の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

【0039】〈熱可塑性樹脂材料〉本発明では、延伸ブロー容器の原料として、前記特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を使用する。熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸のニートレジン単独で使用する事ができる。また、熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸に、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した組成物を使用することができる。より具体的には、ポリグリコール酸100重量部に対して、0~100重量部の無機フィラー、0~100重量部の他の熱可塑性樹脂、0~100重量部の可塑剤などを配合した組成物(コンパウンド)を用いることができる。無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、または可塑剤が100重量部超過すると、得られる延伸ブロー容器のバリア性、引張強度、引張弾性率、耐熱収縮性が不足し、また、熔融加工性が低下するおそれがある。

【0040】無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケイ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の粉末、ウイスキー、繊維等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは

2種以上を組み合わせ使用することができる。無機フィラーは、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリア性、機械的強度等を考慮すると、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下の範囲で用いることが望ましい。無機フィラーを配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0041】他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、ε-カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの熱可塑性樹脂は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリア性、機械的強度、耐熱性、土中崩壊性などを考慮すると、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下の割合で使用することが望ましい。他の熱可塑性樹脂を配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0042】可塑剤としては、ジ(メトキシエチル)フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸オクチル、セバチン酸オクチル等の脂肪族二塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールセバケート、ポリプロピレングリコールラウレート等のポリアルキレングリコールエステル；等が挙げられる。これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。可塑剤は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリア性、機械的強度、耐熱性などを考慮すると、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下の割合で使用することが望ましい。可塑剤を配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0043】本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を熱可塑性樹脂材料に添加することができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。組成物は、常法により、ポリグリコール酸と、必要に応じて、無機フィラー、熱可塑性樹脂、可塑剤、各種添加剤などの他の成分の一種以上とを混練押出機に供給し、シリンダー温度 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ (通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$) で溶融混練し、ストランド状に押し出し、冷却、カットしてペレット状にして製造される。

【0044】〈延伸ブロー容器の製造〉本発明の延伸ブロー容器は、前記特定の物性を有するポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で成形して、実質的に非晶状態のプリフォームを作製し、該プリフォームを (ポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g + 70^\circ\text{C}$) 以下の樹脂温度で、縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、さらに必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度で、1 秒間 ~ 30 分間熱固定することにより得ることができる。

【0045】プリフォーム (パリソン) 成形時の樹脂温度は、融点 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の範囲である。ポリグリコール酸の T_m は、ホモポリマーの場合は約 220°C であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、1, 3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、一般に、それよりも低下する。そこで、プリフォーム成形時の樹脂温度は、通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ 、好ましくは $190 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200 \sim 245^\circ\text{C}$ である。樹脂温度が 255°C を超過すると、ポリグリコール酸が熱分解を受けやすくなり、満足なプリフォームを得ることができない。プリフォームは、実質的に非晶状態のプリフォームとして成形される。プリフォームが結晶状態であると、次の延伸工程において、延伸時の張力が大きくなり、延伸が困難となる。実質的に非晶状態のプリフォームは、溶融樹脂を急冷することにより得ることができる。

【0046】延伸ブロー成形の温度条件は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下である。延伸ブロー時の樹脂温度が $(T_g + 70^\circ\text{C})$ を越える温度では、ポリマーの分子鎖の運動が活発すぎて、延伸ブローしても、直ちに延伸配向状態が緩和して、配向が消滅ないしは大幅に減少してしまうおそれがある。コールドパリソン法の場合は、射出成形または押出成形により得られたパリソンを一旦冷却固化した後、延伸ブロー成形時に、樹脂温度が $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の範囲になるように再加熱する。ホットパリソン法の場合には、射出成形または押出成形により得られ

たパリソンを冷却するが、樹脂が固化しない状態の間に延伸ブロー成形する。すなわち、プリフォームがホットパリソンの場合、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度でプリフォームを溶融成形した後、 $(T_g - 30^\circ\text{C}) \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の温度に急冷し、樹脂が固化しない間に延伸ブロー成形する。溶融成形したプリフォームを急冷して T_g 未満の温度に過冷却しても、樹脂が固化しない間に直ちに延伸ブロー成形すれば、延伸ブロー容器を製造することが可能である。ポリグリコール酸の T_g は、ホモポリマーの場合は約 38°C であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレングリコール、1, 3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、その値が変動する。そこで、延伸ブロー成形時の樹脂温度は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下であるが、好ましくは $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $35 \sim 90^\circ\text{C}$ である。

【0047】プリフォームは、縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸するが、有底パリソンの場合には、通常、延伸ロッドを用いて延伸する。中空パイプ状パリソンの場合には、両端をホルダーで保持して長さ方向 (縦方向) に延伸する。縦方向の延伸倍率は、好ましくは 1.5 ~ 5 倍程度である。ブロー比は、通常 1.5 ~ 10、好ましくは 1.8 ~ 9、より好ましくは 2.0 ~ 8 である。ブロー比が 1.5 未満では、分子鎖の配向が不十分となり、結晶化度が不足し、有害な粗大球晶の生成を招来して、十分な引張強度を発現できなくなり、バリエー性、耐熱性、透明性も不十分となるおそれがある。ここで、ブロー比とは、ブロー成形において、容器に成形されるパリソンの直径に対する容器の直径 (最大直径) の比をいう。空気を吹き込んでブローする工程は、縦方向への延伸と同時に、あるいは縦方向への延伸の後に (逐次に) 行う。

【0048】延伸ブロー成形の最終工程で、必要に応じて、 $T_{ci} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度 (通常、 $70 \sim 240^\circ\text{C}$) で、1 秒間 ~ 30 分間 (通常、2 秒間 ~ 10 分間) 熱固定する。延伸ブロー成形により、胴部側壁が十分に延伸配向されたハイバリエー性、高弾性・高強度、耐熱性の延伸ブロー容器を得ることができる。これに対して、従来の延伸配向を伴わない通常の押出ブロー成形法 (例えば、特開平 6 - 278785 号公報) や射出ブロー成形法では、中空容器の成形時に胴部側壁の延伸配向が殆ど起こらないか、不十分にしか起こらないので、得られる中空容器は、バリエー性、機械的特性、耐熱性が不満足なものとなる。

【0049】本発明で採用できる延伸ブロー成形法には、より詳細には、以下のような各種の方法がある。

(1) 射出・延伸ブロー 2 段法

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底パリソンを作製した後、冷却固化して T_g 未満の樹脂温度を有するコールドパリソンから

なるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0050】(2) 射出・延伸ブロー 1 段法

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底パリソンを作製した後、冷却するが ($T_g + 70^\circ\text{C}$) 以下の樹脂温度を有する固化していないホットパリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームをブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。この方法では、プリフォームが射出成形の余熱を維持した状態で、ブロー成型工程に移る。ホットパリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0051】(3) 押出・延伸ブロー 2 段法 (その 1)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、パリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドパリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0052】(4) 押出・延伸ブロー 2 段法 (その 2)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、パリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 T_g 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドパリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0053】(5) 押出・延伸ブロー 1 段法 (その 1)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、パリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、($T_g + 70^\circ\text{C}$) 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットパリソンからなるプリフォームとした後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に 1 倍超

過 10 倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。ホットパリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0054】(6) 押出・延伸ブロー 1 段法 (その 2)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、パリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、($T_g + 70^\circ\text{C}$) 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットパリソンからなるプリフォームとした後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に 1 倍超過 10 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 1.5 ~ 10 の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。ホットパリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0055】〈容器の形状等〉本発明によれば、内容積

が 25ml 以上の延伸ブロー容器を得ることができる。延伸ブロー成形時に、通常、口部及び底部の成形を行う延伸ブロー容器は、独立して直立できるように、底部にフラット部を有する形状とすることが好ましい。しかし、丸底のような底部にフラット部を有しないものでも、環状帯 (一種のはかま) を付設することにより、直立させることができる。

【0056】用途

本発明の延伸ブロー容器は、ハイバリヤー性、高弾性率・高強度、耐熱性、透明性の特徴を活かして、各種の用途に使用することができる。ハイバリヤー性を活かした用途としては、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、食用油、果汁、酒類などの容器が挙げられる。高弾性・高強度を活かした用途としては、例えば、飲料水、洗剤、化粧品等の容器が挙げられる。耐熱性を活かした用途としては、例えば、高温滅菌を要する調味料容器、哺乳びんを挙げることができる。

【0057】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

物性測定法

(1) 熔融粘度 η'

ポリマーの分子量の指標として、熔融粘度 η' を測定した。試料として、各ポリマーの厚み約 0.2mm の非晶シートを約 150°C で 5 分間加熱して結晶化させたものをを用い、 $D = 0.5\text{mm}$ 、 $L = 5\text{mm}$ のノズル装着キャピログラフ (東洋精機 (株) 製) を用いて、温度 ($T_m + 20^\circ\text{C}$)、剪断速度 100/秒で測定した。

(2) 熱的性質

試料として、各ポリマーの厚み約 0.2mm の非晶シートを用い、示差走査熱量計 (DSC; Mettler 社

10

20

30

40

50

製TC-10A型)を用い、窒素ガス気流下、10℃/分の速度で250℃まで昇温し、結晶化温度(T_c)、融点(T_m)、及び熔融エンタルピー(ΔH_m)を測定した。次いで、250℃から10℃/分の速度での降温過程で、熔融結晶化温度 T_{mc} 及び熔融結晶化エンタルピー ΔH_{mc} を測定した。ただし、ガラス転移温度(T_g)は、5℃/分の昇温速度で測定した。

【0058】(3) 無配向結晶化物の密度

試料として、各ポリマーの厚み約0.2mmの非晶シートを150℃で5分間熱固定したものをを用いて、JIS R-7222(n-ブタノールを用いたピクノメーター法)に準拠して測定した。

(4) 引張弾性率

テンシロン(Toyo Baldwin社製)を用い、幅10mmの短冊形試料片を、試料長が30mmになるようにクランプではさみ、23℃、引張速度10mm/分で測定した。試料片は、ブロー容器の胴部側壁から切り取り、円周方向(横方向)の引張弾性率を測定した。

(5) 引張強度

引張速度を100mm/分に変更した点を除く外、引張弾性率と同様にして測定した。

【0059】(6) 熱収縮率

ブロー容器の胴部側壁から切り取った幅10mmの短冊形試料片の片端をクリップではさみ、自由試料長が50mmになるように切りそろえ、130℃の空気循環式ギヤーオープン中に10分間懸下して加熱した後、試料を取り出し、試料長を測定して収縮率を求めた。

(7) 酸素透過度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、GLサイエンス社製の両端加温式透過試験機を用い、JIS K-7126に準拠して23℃、80%RHの条件で酸素透過度を測定し、厚み50 μ mに換算した。

(8) 炭酸ガス透過度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、酸素透過度と同じ測定機を用い、23℃、80%RHで炭酸ガス透過度を測定し、厚み50 μ mに換算した。

【0060】(9) 透湿度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、MODERN CONTROL社製PERMATRON-W3/30を用い、JIS Z-0208に準拠して、40℃、90%RHで透湿度を測定し、厚み50 μ mに換算した。

(10) 落下試験

ブロー容器に水70mlを充填し、25℃で高さ1.5mの位置からコンクリート床上に落下させ、破壊の有無を調べた。

(11) 土中崩壊性

ブロー容器の胴部側壁から切り取った約3cmの短冊状の試料片を、畑地の土壌中の深さ約10cmのところ埋設し、半月毎に掘り出して形状を観察した。形状がく

ずれ始める時期を観察し、24カ月以内に崩壊を始めた場合を土中崩壊性ありと評価した。

【0061】[合成例1]モノマーの合成

10リットルオートクレーブに、グリコール酸〔和光純薬(株)製〕5kgを仕込み、攪拌しながら、170℃から200℃まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。次いで、19kPa(190mbar)に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。オリゴマーの融点 T_m は、205℃であった。グリコール酸オリゴマー1.2kgを10リットルのフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート5kg〔純正化学(株)製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学(株)製、#400〕150gを加え、窒素ガス雰囲気中、5kPa(50mbar)の減圧下、268℃に加熱し、当該オリゴマーの「溶液相重重合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。得られた共溜出物に約2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、濾別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、室温で約1kPaで2晩減圧乾燥した。約78%の収率でグリコリドを得た。

【0062】[ポリマー調製例1] 合成例1で得たグリコリド200gをPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒として $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.04g添加し、窒素ガスを吹き込みながら172℃に2時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーからポリグリコール酸〔ポリマー(P-1)〕を取出した。得られた塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約150℃、約0.1kPaで、1晩減圧乾燥して、残モノマーを除去した。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー(P-1)を調製した。

【0063】[ポリマー調製例2] グリコリド200gに代えて、グリコリド196gとL-(-)ラクチド〔東京化成(株)製〕4gとの混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例1と同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-乳酸共重合体〔ポリマー(P-2)〕を得た。同じ方法を繰り返して、必要量のポリマー(P-2)を調製した。

【0064】[ポリマー調製例3] L-(-)ラクチド〔東京化成(株)製〕をエタノールで再結晶して、精製した。精製したL-(-)ラクチド198gをPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてオクタン酸錫を0.048g添加し、窒素ガスを吹き込みながら130℃15時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取り出した塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約100℃、約1kPaで一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポ

リラクチド〔ポリマー（P-C1）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C1）を調製した。

【0065】〔ポリマー調製例4〕再結晶L-（-）-ラクチド35.72g（0.248モル）及びグリコリド162.4g（1.4モル）をPFA製シリンダーに仕込み、ビス-2-メトキシエチルフタレート17.0ml、0.33モル濃度のオクタン酸錫のトルエン溶液0.20ml、グリコール酸0.0626gを加え、0.1mmHgの高真空でトルエンを除去し、窒素置換を2回してから、攪拌しながら180℃、40分間加熱し、さらに加熱を4時間20分続けて重合を行った。得られた重合物を約3mm以下の細粒に粉碎し、約25℃、約0.1kPaで48時間真空乾燥して、グリコール酸/乳酸共重合体〔ポリマー（P-C2）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C2）を調製した。このポリマー（P-C2）は、市販の合成吸収性組織代用人工繊維布（登録商標VICRYL ME*

*SH）の再溶融ペレットとほぼ同等物である。

【0066】〔ポリマー調製例5〕再結晶L-（-）-ラクチド100gとグリコリド100gをPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてオクタン酸錫0.048gを添加し、窒素を流しながら130℃に20時間維持して重合した。重合終了後、シリンダーから取り出した塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約50℃、約0.1kPaで一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去して、グリコール酸/乳酸共重合体〔ポリマー（P-C3）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C3）を調製した。得られたポリマーのガラス転移温度T_gは約44℃であり、非晶無定形物であった。ポリマー調製例1～5により得られた各ポリマーの物性を表1に示す。

【0067】

【表1】

		ポリマー調製例				
		1	2	3	4	5
モノマー組成(*1) (wt/wt)		GA	GA/LA = 98/2	LA	GA/LA = 82/18	GA/LA = 50/50
ポリマーコード		P-1	P-2	P-C1	P-C2	P-C3
η^* (Pa·s)		4200	3800	3200	300	2000
熱的性質	T _g (°C)	38	38	52	40	44
	T _c (°C)	84	83	106	115	—
	T _m (°C)	220	219	175	198	—
	ΔH_m (J/g)	72	70	52	50	—
	T _m c (°C)	185	155	100	—	—
	ΔH_{mc} (J/g)	75	60	5	0	—
結晶化物密度 (g/cm ³)		1.58	1.58	1.26	1.51	—
備 考		本発明例	本発明例	ΔH_{mc} <10J/g 密度 <1.50g/cm ³	$\eta^* < 500$	非晶 無定形

(*1) GA=グリコリド、LA=L-ラクチド。

【0068】〔実施例1〕ポリマー（P-1）を3mmφのノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス流下で供給し、溶融温度約230～240℃でストランド状に押出し、空冷してカットし、ペレット（No. 1）を得た。このペレット（No. 1）を射出成形機に供給し、樹脂温度約235℃で有底バリソン金型（温度約10℃）内に射出（注入）し、固化させて取り出し、コールドバリソンからなるブリフォーム（厚み約1.6mm、外径約1.6cm、長さ約5cm、底部球面状）を予備成形した。得られたコールドブリフォームを約45℃に予熱して軟化させ、延伸ロッドを挿入して縦方向に約2.25倍延伸配向させ、同時に、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部

長さ約1cm、平底中央凹型のボトルの2つ割り金型ではさみ、高圧ガスによりブロー比約2.8でブローして、円周方向（横方向）に延伸配向させてボトルを成形し、さらに高圧ガスを吹き込んでボトルを150℃、10秒間熱固定させ、金型から取り出して、延伸ブロー容器を成形した。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0069】〔実施例2〕ポリマー（P-1）に替えて、ポリマー（P-2）100重量部に可塑剤としてジメトキシエチルフタレート（DMEP）1重量部を配合した組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット（No. 2）を調製した。ペレット（No. 2）を用い、実施例1と同様にして、延伸ブロー容器を成形した。得られた延伸ブロー容器は、透明であつ

た。

【0070】[実施例3] 実施例1で調製したペレット (No. 1) を射出成形機に供給し、235℃の樹脂温度で有底パリソン金型 (温度約30℃) に注入し、固化する前に取り出して、ホットパリソンからなるプリフォーム (厚み約1.6mm、外径約1.6cm、長さ約5cm、底部球面状) を予備成形した。直ちに、そのホットプリフォームに延伸ロッドを挿入して、縦方向に約2.25倍延伸配向させ、同時に、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部長さ約1cm、平底中央凹型) のボトルの2つ割り金型ではさみ、高圧ガスによりブロー比約2.8でブローして円周方向に延伸配向させてボトルに成形し、さらに高圧ガスを吹き込んで、ボトルを約150℃、10秒間熱固定させ、金型から取り出し、延伸ブロー容器を成形した。この延伸ブロー容器は、透明であった。

【0071】[実施例4] ペレット (No. 1) に替えて、実施例2で調製したペレット (No. 2) を用いたこと以外は、実施例3と同様にして延伸ブロー容器を作製した。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0072】[比較例1] 実施例1で調製したペレット (No. 1) を、外径1.6cm、クリヤランス0.7mmのパリソン用ダイを装着した縦型押出機に供給し、約235℃の樹脂温度で熔融パリソンを押出し、樹脂温度を約160℃以上に維持しながら、パリソンを、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部長さ約1cm、平底中央凹型のボトルの2つ割金型 (倒置) ではさみ、平底部をピンチオフし、同時に首部から高圧ガスを吹き込んでボトルに成形し、金型を開いてボトルを取り出し、冷却して、胴部側壁が実質的に無配向のボトルを成形した。得られたボトルは、冷却する際に失透して不透明になった。

【0073】[比較例2] ペレット (No. 1) に替えて、実施例2で調製したペレット (No. 2) を用い、

かつ、ブロー成形温度を150℃としたこと以外は、比較例1と同様にして押出ブロー容器を作製した。得られたボトルは、冷却する際に失透して不透明になった。

【0074】[比較例3] ポリマー調製例3で得たポリマー (P-C1) を用いて、押出時の樹脂温度を約190℃とした点を除き、実施例1と同様にしてペレット (No. C1) を調製した。このペレット (No. C1) を用いて、有底パリソン金型へ注入時の樹脂温度を約190℃、延伸ブロー温度を約60℃とした点を除き、実施例1と同様にして延伸ブロー容器を得た。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0075】[比較例4] ポリマー (P-1) に替えて、ポリマー調製例4で得たポリマー (P-C2) を用いてペレット (No. C2) を作製し、このペレット (No. C2) を用いた点を除く外、比較例1と同様にして押出ブロー成形を試みたが、ポリマー (P-C2) の熔融粘度 η^* が約300Pa・sと押出ブロー成形するにはあまりにも低すぎるため、ドローダウンが激しく、中止せざるを得なかった。

【0076】[比較例5] ポリマー調製例5で得たポリマー (P-C3) を用いて、押出時の樹脂温度を約200℃とした点を除き、実施例1と同様にしてペレット (No. C3) を調製した。このペレット (No. C3) を用いて、有底パリソン金型へ注入時の樹脂温度を約200℃、ホットプリフォームの温度を約70℃に設定した点を除く外、実施例1と同様にして延伸ブロー容器を作製した。しかし、グリコール酸/乳酸 (重量比50:50) 共重合体から得られた延伸ブロー容器は、耐熱性、ガスバリアー、及び落下強度に劣るものであった。これらの実施例及び比較例の結果を表2に一括して示す。

【0077】

【表2】

組成物		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
ポリマー	コード	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	-
添加剤	重量部	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	-
ブロー成形法		延伸A	延伸A	延伸A	延伸B	延伸B	延伸B	延伸B	延伸B	押出	押出	押出	押出	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A
ブロー比(倍) 横方向		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8		約2.8	
延伸倍率(倍) 縦方向		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25		約2.25	
成形温度(℃)		45		45		45		45		160		150		60		70		70	
引張強度(MPa)		350	310	310	270	270	250	250	250	90	90	90	90	70	70	70	70	20	20
引張弾性率(GPa)		4.7	4.7	4.7	4.1	4.1	4.0	4.0	4.0	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0
O ₂ 透過度 80%RH, 23℃ (cc/m ² ・day・atm)		0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	1.5	1.5	700	700	700	700	2000	2000
CO ₂ 透過度 80%RH, 23℃ (cc/m ² ・day・atm)		1.6	2.0	2.0	2.1	2.1	3.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3500	3500	3500	3500	>10000	>10000
透過度 90%RH, 40℃ (g/m ² ・day)		3.1	3.5	3.5	3.3	3.3	3.6	3.6	3.6	9.0	9.0	10.0	10.0	200	200	200	200	部分溶出	部分溶出
熱収縮率(%)		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4	4	4	4	25	25	25	25	25	25
落下試験 破壊		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	破壊	破壊	破壊	破壊	一部破壊	一部破壊	一部破壊	一部破壊	破壊	破壊
土中崩壊性		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
備考										配向不足	配向不足							非晶性 結晶性 無定形物	非晶性 結晶性 無定形物

【0078】(脚注)

延伸A：射出・延伸ブロー2段法（コールドパリソン法）

延伸B：射出・延伸ブロー1段法（ホットパリソン法）

押出：押出ブロー成形法

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、土壌分解性であると共に、高度の酸素及び炭酸ガスバリア性を有し、機械的強度、耐熱性、耐湿性に優れた延伸ブロー容器が提供さ*

*れる。本発明の延伸ブロー容器は、従来よりプラスチック廃棄物の中で問題となっているPETボトルなどのプラスチック中空容器に充分代替し得る物性を有するものであり、しかも比較的安価に提供される。本発明の延伸ブロー容器は、これらの優れた特性を活かして、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、食用油、果汁、酒類などの容器、飲料水、洗剤、化粧品などの容器、高温滅菌を要する調味料容器、哺乳びんなど広範な分野で使用する事ができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// B29K 67:00
B29L 22:00

識別記号

F I